

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04100058 A**(43) Date of publication of application: **02.04.92**

(51) Int. Cl.

**G03G 9/087
// C08F291/00**(21) Application number: **02218587**(22) Date of filing: **20.08.90**(71) Applicant: **KONICA CORP**(72) Inventor: **YAMAZAKI HIROSHI
OKUYAMA TAKEKI
KOIZUMI YOSHIAKI
ENDO ISAO
IKEUCHI SATORU****(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC
CHARGE IMAGE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve the cleanability of a toner obtd. by suspension polymn. and the dependency on environment by adding specified cross-linked resin particles and carrying out polymn.

CONSTITUTION: A soln. prepd. by adding, mixing and dispersing a radical polymerizable monomer, a colorant, a radical polymn. initiator and cross-linked resin particles having 45-65°C glass transition point, 100-200°C softening point and 0.5-3 μ m average particle size is dispersed in water and the radical polymerizable

monomer is polymerized to obtain a toner. The cross-linked resin particles may be formed by polymerizing styrene, butyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate by soap-free emulsion polymn. with potassium persulfate as a polymn. initiator.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

US

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-100058

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月2日

G 03 G 9/087
// C 08 F 291/00

MPZ

7142-4J
7144-2H

G 03 G 9/08 384

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑮ 特 願 平2-218587

⑯ 出 願 平2(1990)8月20日

⑰ 発 明 者	山 崎	弘	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	奥 山	雄 毅	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	小 泉	美 明	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	遠 藤	勇 雄	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	池 内	覚	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 出 願 人	コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号			

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

ラジカル重合性単量体と着色剤とラジカル重合開始剤とガラス転移点45℃～65℃、かつ軟化点100℃～200℃の平均粒径が0.5～3μmの架橋樹脂粒子を、前記ラジカル重合性単量体の重量の100～500%重量を添加、混合、分散した溶液を水中へ分散させた後、ラジカル重合性単量体を重合して得たことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真の静電荷像の現像に供するトナーに関し、特に該トナー粒子の構成に関する。

(従来の技術)

従来、重合法によってトナーを得ることは公知である。重合法によってトナーを得る場合、重合性単量体等を水中に分散し懸濁重合により重合体を得ている。このため、パール重合と呼ばれる過

り得られた重合体粒子は球形であり、トナーとして使用する場合に感光体との付着力が増加しクリーニング性が低下する。このため、重合体粒子の形状を不整形化する試みが種々検討されている。すなわち、特開昭63-186253号、同63-282748号では重合体粒子を会合させた二次粒子を形成し、不整形化を試みている。しかし、乳化重合によって得られた粒子を使用するため乳化重合時における分散安定剤が除去されず、会合させた二次粒子内部あるいは表面に分散安定剤が残留する。分散安定剤は界面活性剤が一般的に使用されており、親水性基と疎水性基を分子内部に有している。残留した界面活性剤は水に親水性基を配向するため粒子表面には親水性の部分が配向している。このため、前述の方法によって得られたトナー粒子は親水性の表面を有し、高温高湿環境においては帯電量が低下する等の問題を生じる。

(発明が解決しようとする課題点)

現像に用いるトナー粒子の表面形状は、クリーニング性に関して看過できないものがあり、前記

したようにクリーニング適性を上げる技術は派生する好ましくない副作用、例えば帯電性、耐環境性等の悪化を誘い、他の特性に不利をもたらすことなく重合トナー粒子表面のクリーニング適性を上げる技術はえられていない。

〔本発明の目的〕

本発明の目的は、懸濁重合法トナー粒子において、環境依存性のない、またクリーニング性のよい表面状態を有するトナーの提供にある。

〔問題を解決するための手段〕

前記本発明の目的に沿って検討した結果、ラジカル重合性単量体と着色剤とラジカル重合開始剤とガラス転移点 $45^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 、かつ軟化点 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の平均粒径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の架橋樹脂粒子を、前記ラジカル重合性単量体の重量の $100 \sim 500\%$ 重量を添加、混合、分散した溶液を分散させた後、ラジカル重合性単量体を重合して得たことを特徴とする静電荷現像用トナーを構成することによって問題解決に到った。

すなわち、本発明は、重合体粒子自体の会合法

ではなく界面活性剤が表面に残留することかないので、界面活性剤による環境依存性の低下を防止することが可能である。

本発明において用いることのできるラジカル重合性単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 p -エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 p -ブチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン、 p -ヘキシルスチレン、 p -オクチルスチレン、 p -ノニルスチレン、 p -デシルスチレン、 p -ドデシルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -フェニルスチレン、 p -クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン等のスチレン単量体を好ましいものとして挙げるができる。このほか、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステ

ル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸 n -オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアシル、メタアクリル酸フィニル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタアクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメ

チルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトン等のビニルケトン類； N -ビニルピロール、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルインドール、 N -ビニルピロリドン等の N -ビニル化合物；ビニルナフタレン類、その他を挙げることができる。これらの単量体は単独で成り又は複数のものを組合せて用いることができ、又重合して共重合体を与える組合せとすることもできる。

以上の如き単量体の重合のためには通常ラジカル重合開始剤がラジカル重合性単量体に対して、 $1 \sim 10\%$ 重量の範囲で用いられる。その適量は最終重合度によって定められる。

代表的重合開始剤の具体例としては、例えば、アセチルシクロヘキシルスホニルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、2, 4-ジクロルベンゾイルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシビバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシ

イド、デカノイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、ステアロイルパーオキシサイド、プロピオニルパーオキシサイド、スクシニクアシッドパーオキシサイド、アセチルパーオキシサイド、 ϵ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシサイド、パラクロルベンゾイルパーオキシサイド、 ϵ -ブチルパーオキシイソブチレート、 ϵ -ブチルパーオキシマレックアシッド、 ϵ -ブチルパーオキシラウレート、シクロヘキサノンパーオキシサイド、 ϵ -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルパーオキシヘキサノ- ϵ -ブチルパーオキシアセテート、 ϵ -ブチルパーオキシベンゾエート、ジイソブチルジパーオキシフタレート、メチルエチルケトンパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ ϵ -ブチルパーオキシヘキサノ- ϵ -ブチルクミルパーオキシサイド、 ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイド、ジ ϵ -ブチルパーオキシサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ ϵ -ブチ

ルパーオキシヘキサノ-ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシサイド、パラメタンヒドロパーオキシサイド、ピナンヒドロパーオキシサイド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロパーオキシサイド、クメンヒドロパーオキシサイド等のパーオキシサイド系開始剤、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系開始剤が挙げられる。

また本発明に用いられる着色剤としては、マグネタイト、カーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.No.50415B)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコオイルブルー(C.I.No.azoic Blue 3)、クロムイエロー(C.I.No.14080)、ウルトラマリブルー(C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド(C.I.No.26105)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー(C.I.

No.74160)、マラカイトグリーンオクサニート(C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77256)、ローズベنگアル(C.I.No.45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これらの着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常バインディング樹脂重量の1~20%重量である。

懸濁重合を行なう場合、機械的攪拌によって重合組成物が所定粒径3~12 μ mの微小粒になるよう水等の懸濁液中に分散懸濁されて重合が行なわれるが、重合の進行と共に懸濁粒子が粘着性を増すことにより合体して大きな粒子となることを防止する必要がある、このために懸濁安定剤が用いられる。

斯かる懸濁安定剤として用いられるものは、一般に水溶性高分子物質と難溶性無機化合物の微粉末とに大別され、前者にはゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール、その他が含まれ、後者には硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム等の難溶性塩類、

及び難溶性塩類とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム等の界面活性剤との組合せ、タルク、粘土、珪酸、珪藻土等の無機高分子物質金属酸化物その他の粉末が含まれる。又重合組成物がイオン性物質、例えば塩素含有重合性量体若しくは電水溶性アミン類等のカチオン性物質又はアニオン性物質を含有することにより、水中に分散されたときにその分散粒子が正又は負の一方の極性に帯電する場合には、水中に分散されたときに他方の極性に帯電するイオン性分散剤、例えば負帯電性のコロイダルシリカ、正帯電性の酸化アルミニウム等を懸濁安定剤として有効に用いることができる。

次に本発明に用いられる樹脂粒子は、ガラス転移点は45℃~65℃、好ましくは50~60℃、軟化点は100℃~200℃好ましくは110~160℃の架橋樹脂が用いられる。

このような架橋樹脂は前記ラジカル重合性単量体に架橋剤を加えて懸濁重合もしくは乳化重合によって得られる。

更に界面活性剤による好ましくない後遺作用を避けるために乳化重合は所謂ソープフリー重合が好ましく、懸濁重合の場合にも界面活性剤或は界面活性剤的な分散安定剤の使用を避けることが好ましい。

好ましく用いられる架橋剤としては主に重合性の二重結合を二個以上有する化合物であり、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンおよびそれらの誘導体のような芳香族ジビニル化合物、例えばエチレングリコールジメタアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタアクリレートなどの如きジエチレン性カルボン酸エステル、N,Nジビニルアニリン、ジビニルエステル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどの全てのジビニル化合物および3以上のビニル基を持つ化合物等が単独または混合物として選

ばれる。

かかる架橋剤の単量体への添加量は0.005~20%重量、好ましくは0.1~10%重量の範囲が選ばれる。

使用量が少ない場合は架橋度が低下し、重合性単量体に溶解し、形状を制御することが困難となる。一方、過多である場合は、樹脂粒子自体の軟化点が上昇し、前述の範囲より高くなってしまふ。

本発明におけるトナーを製造するには、先づ重合性単量体と、所要量の着色剤、重合開始剤、架橋樹脂粒子その他の添加剤等を加え、サンドスター等を用いて良く混合、分散して重合性組成物を得、ついで、懸濁安定剤を含んだ水系の懸濁媒中に加え、高速攪拌機等を用いて分散、懸濁せしめトナー粒子として必要な液滴とする。ついで適当な温度条件に保って重合反応を進行させる。懸濁媒中での重合性組成物微小粒の大きさは懸濁された重合性組成物の分散状態によって定まるので、分散条件を所定のトナーの粒径3~12 μ mとなるよう調節すればよい。

その後、粒子を懸濁媒から分離し、洗浄・乾燥することで、顆粒面もしくは顆粒会合形状を有するトナーがえられる。

本発明のトナーには、必要に応じてオフセット防止剤、磁性体、荷電制御剤、流動化剤、分散剤等を添加することができる。

又本発明に於て用いられるオフセット防止剤(定着性改良剤)としては、低分子量のポリオレフィン为好ましく用いることができ、特にポリプロピレンであることが好ましい。具体的には蒸気浸透圧法により測定された平均分子量が1,000~20,000の範囲内のポリオレフィンを好ましく用いることができる。平均分子量が過大であるときには、トナー中への分散が不良となり、現像剤の耐久性定着器の耐久性及びクリーニング性が低下する場合がある。一方、平均分子量が過小のときには、粘着性が高くなり、クリーニング不良、フィリングによる現像剤の耐久性の低下、及びオフセット現象の発生によって定着器の耐久性が低下する場合がある。

又、ポリオレフィンとしては、JIS K2531-1980に規定される環球法により測定したときの軟化点が100~180℃の範囲内にあるものが好ましく、特に120~160℃の範囲内にあるものが好ましい。軟化点が上限を超えるとときには、定着性が不良となって定着器の耐久性が低下し、或はトナー中への分散が不良となってトナーの摩擦帯電性に悪影響を与え現像剤の耐久性が低下する場合がある。一方、軟化点が下限未満のときには、オフセット現象が発生して定着器の耐久性の低下、クリーニング性増進剤の耐久性の低下が起ることがある。

又、ポリオレフィンとしては、BL型粘度計にて測定した160℃における熔融粘度が10~1000cps、特に50~500cpsの範囲内にあるものが本発明のトナーの効果を達成する上で好ましい。

上記範囲を選択することにより、転写性、流動性、クリーニング性、耐オフセット性、耐久性を良好とすることができる。

前記ポリオレフィンの含有割合は、トナーのバインダ重量に対して、0.2~10%重量であること

が好ましく、特に0.5～5%重量であることが好ましい。含有割合が過多のときには、ポリオレフィンの感光体への過剰の付着によるクリーニング不良、熱ローラへの粘着による定着部の耐久性の低下、フィルミングによる現像剤の耐久性の低下が起こることがある。一方、含有割合が過少のときには、クリーニング性、定着部の耐久性、現像剤の耐久性が低下する場合がある。

本発明に用いられる磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金またはこれらの元素を含む化合物、その他を挙げることができる。例えば黒色のトナーを得る場合においては、それ自身黒色であり着色剤としての機能を発揮するマグネタイトを特に好ましく用いることができる。これらの磁性体は、例えば平均粒径が0.05～1 μ mの微粉末の形で樹脂中に均一に分散される。そしてその含有量は、磁性トナーとする場合にはバインダ樹脂重量当り20～150%重量、好ましくは40～100%重量である。

クリーニング性を向上するためにステアリン酸亜鉛のごとき脂肪酸金属塩を現像剤重量当り0.01～5%重量の割合で添加混合してもよい。

(実施例)

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。

尚、以下の実施例においては、特に断らない限り、「部」の表示は、同一重量単位による相対重量である。

(樹脂微粒子作製例1)

スチレン	70部
ブチルメタクリレート	30部
エチレングリコールジメタクリレート	2部

以上を混合し均一な溶液とする。ついで上記溶液を過硫酸カリウムを重合開始剤とするソーブフリー乳化重合によって平均粒子径が約0.8 μ mの架橋樹脂微粒子を得た。この樹脂微粒子を「樹脂微粒子1」とする。なお、この樹脂微粒子1の軟化点は約140℃でガラス転移点は58℃であった。

(樹脂微粒子作製例2)

樹脂微粒子作製例1に於いて、エチレングリ

更にトナーの摩擦帯電性を制御する荷電制御剤を用いてもよい。

荷電制御剤としては、例えばニグロシン系染料、金属錯体系染料、アンモニウム塩系化合物、アミノトリフェニルメタン系染料等を用いることができる。

かかる荷電制御剤はトナーのバインダ樹脂重量に対して0～5%重量含有される。

更に本発明のトナーには、流動性向上剤等の無機微粒子を混合して用いてもよい。このような無機微粉末としては例えば、シリカ微粉末、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、珪砂、クレイ、雲母、珪石灰、珪藻土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒素珪素などが挙げられるが、シリカ微粉末が特に好ましい。

また、ブレードを用いたクリーニング方式のク

ロールジメタクリレートを3部とし、さらに重合開始剤としてラウリルパーオキサイドを1部添加し、均一な溶液を得た。次いで、分散安定剤としてコロイド状磷酸三カルシウムを溶液に対して5%重量、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.1%重量含有する水中に前記溶液を加え、TKホモミキサ(特殊機化工業社製)を使用し平均粒子径が約2 μ m程度になる様に分散した。その後、75℃に加熱し8時間重合を行ない、重合終了後、塩酸にて後処理を行ない分散安定剤を除去し、濾過・洗浄し、乾燥後、平均粒子径が約1.8 μ mの架橋樹脂微粒子を得た。この樹脂微粒子を「樹脂微粒子2」とする。なお、この樹脂微粒子2の軟化点は約150℃でガラス転移点は60℃であった。

(トナー作製例1)

スチレン	75部
ブチルメタクリレート	25部
アゾビスイソブチロニトリル	1部
S-34(オリエント化学工業社製)	1部

カーボンブラック (モーガル L) 5 部
架橋樹脂微粒子 1 250 部

以上を混合し、サンドグライндаにて2000rpmの条件で分散を行なった。次いで、分散安定剤としてコロイド状過酸三カルシウムを前記分散液に対して3%重量、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.05%重量含有する水中に前記分散液を加え、TKホモジェック (特殊機化工業社製) を使用し高速剪断力を加え、平均粒子径が約10 μ m程度になる様に分散した。その後、85℃に加熱し8時間重合を行ない重合終了後、塩酸にて後処理を行ない分散安定剤を除去し、濾過・洗浄し、乾燥後、平均粒子径が約10 μ mの重合粒子を得た。次いで、この重合粒子に疎水性シリカ (R-972; デグサ社製) を0.5%重量添加し、タービュラミキサにて混合し、本発明のトナーを得た。このトナーを「トナー1」とする。なお、電子顕微鏡観察では、真球ではなく不定形の粒子になっていることが確認された。

(トナー作製例2)

系では、「トナー1」と同様に不定形化していることが確認された。

(比較トナー作製例1)

トナー作製例1で「樹脂微粒子1」を使用しない他はトナー作製例1と同様にして比較トナーを得た。このトナーを「比較トナー(1)」とする。なお、電子顕微鏡観察では「トナー1」と異なり、真球状であることが確認された。

(比較トナー作製例2)

トナー作製例3で「樹脂微粒子1」を使用しない他はトナー作製例1と同様にして比較トナーを得た。このトナーを「比較トナー(2)」とする。なお、電子顕微鏡観察では「トナー3」と異なり、真球状であることが確認された。

(トナー評価結果)

上記トナーについて、電子写真特性として、クリーニング性の評価を実施した。なお、評価に於いて、「トナー1」～「トナー2」「比較トナー(1)」についてはU-Bix1550 (コニカ製) を使用し、ブレードクリーニングを行ない、クリーニング可能な最低

トナー作製例1で「樹脂微粒子1」の代わりに「樹脂微粒子2」を200部使用した他はトナー作製例1と同様にして重合粒子を得た。さらにトナー作製例1と同様に疎水性シリカ処理を行ない、本発明のトナーを得た。このトナーを「トナー2」とする。なお、電子顕微鏡観察では、トナー1と同様に不定形化していることが確認された。
(トナー作製例3)

トナー作製例1でカーボンブラック (モーガル L) の代りに磁性粉 (EPT-1000; 戸田工業社製) を70部添加し、疎水性シリカを0.4%重合とした他は同様にして本発明のトナーを得た。このトナーを「トナー3」とする。なお、電子顕微鏡観察では、トナー1と同様に不定形化していることが確認された。

(トナー作製例4)

トナー作製例3で「樹脂微粒子1」の代わりに「樹脂微粒子2」を10部使用した他はトナー作製例1と同様にして本発明のトナーを得た。このトナーを「トナー4」とする。なお、電子顕微鏡観

荷重を求めた。また、「トナー3～4」「比較トナー(2)」についてはLP-3015 (コニカ製半導体レーザープリンタ) を使用し、ブレードクリーニングを行ない、クリーニング可能な最低荷重を求めた。結果を表に示す。

(クリーニング荷重評価結果)

サンプル	クリーニング荷重
トナー1	2.5 g/cm
トナー2	2.7 g/cm
トナー3	1.9 g/cm
トナー4	2.0 g/cm
比較トナー(1)	7.0 g/cm
比較トナー(2)	6.5 g/cm

上記結果の様に、本発明のトナーは、クリーニング荷重を低下することが可能である。一方、真球状の比較トナーでは、クリーニング荷重が高く、ブレードの変形が発生した。

出願人 コニカ株式会社